



International Conference for
Academia and Industry Co-operation

20/11/2023 – 24/11/2023

São Luis - Maranhão - Brasil



International Meeting in Materials
Science and Engineering of Maranhão

INFLUÊNCIA DE POLIVINILPIRROLIDONA NA FORMAÇÃO DA FASE ALFA DO FOTOCATALISADOR MOLIBDATO DE PRATA

INFLUENCE OF POLYVINYLPIRROLIDONE ON THE FORMATION OF THE ALPHA PHASE OF THE SILVER MOLYBDATE PHOTOCATALYST

Ricardo H. N. Frazão^{1*}, Fabiana. F. Frazão²

1 - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, (UFMA), São Luís, MA, Brasil.

2 – Licenciatura em Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA) São Luís – MA, Brasil.

ricardo.frazão@ufma.br

RESUMO

No presente estudo, foi sintetizado e caracterizado o fotocatalisador molibdato de prata (Ag_2MoO_4) que em muitos estudos tem sido aplicado como uma alternativa para a degradação de compostos orgânicos. Após a síntese de um material se pode verificar a composição molar, estrutural e cristalina, entre outras características. Porém cada propriedade que um material apresenta está diretamente ligada às composições durante o processo de síntese, que por sua vez indicam onde esta substância pode ser aplicada. Desta forma, o material sintetizado neste trabalho seguiu com o objetivo de se verificar a formação da fase alfa do semiconductor molibdato de prata a partir da mudança de proporção de polivinilpirrolidona (PVP) durante o processo de síntese. Para verificar os resultados foi feito o uso da técnica de difração de raios-X (DRX) e os resultados comparados com arquivos de difração de pó padrões do JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) onde foi possível identificar as fases cristalinas do fotocatalisador sintetizado. A notória intensidade apresentada nos difratogramas aponta para uma relação direta da cristalinidade com a proporção de PVP na formação do semiconductor e por conseguinte na atividade fotocatalítica do mesmo.

Palavras-chave: Molibdato de prata; Polivinilpirrolidona; Fotocatálise.

ABSTRACT

In the present study, the photocatalyst silver molybdate (Ag_2MoO_4) was synthesized and characterized, which in many studies has been applied as an alternative for the degradation of organic compounds. After the synthesis of a material, the molar, structural and crystalline composition, among other characteristics, can be verified. However, each property that a material presents is directly linked to the compositions during the synthesis process, which in turn indicate where this substance can be applied. Thus, the material synthesized in this work aimed to verify the formation of the alpha phase of the silver molybdate semiconductor from the change in the proportion of polyvinylpyrrolidone (PVP) during the synthesis process. To verify the results, the X-ray diffraction (XRD) technique was used and the results were

compared with standard powder diffraction files from JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) where it was possible to identify the crystalline phases of the synthesized photocatalyst. The notable intensity presented in the diffractograms points to a direct relationship between crystallinity and the proportion of PVP in the formation of the semiconductor and therefore in its photocatalytic activity.

Keywords: Silver molybdate; Polyvinylpyrrolidone; Photocatalysis.

INTRODUÇÃO

O molibdênio é um metal de transição de cor branca e aspecto prateado. É um micronutriente essencial para a maioria das formas de vida sendo raramente encontrado na forma elementar. Quando combinado com o enxofre, oxigênio, cálcio ou com outro metal, é utilizado na área da mineração e fundição. O molibdênio também pode ser encontrado em vegetais folhosos, legumes, carnes e muitos grãos. Em geral, o molibdênio possui baixa toxicidade para mamíferos e peixes, com exceção dos animais ruminantes domésticos, que são os mais sensíveis à exposição [1- 4].

Nos últimos anos, os óxidos de metais de transição têm atraído interesse de pesquisadores, devido às suas diversas propriedades que propiciam uma ampla gama de aplicações. Os molibdatos em particular têm se destacado devido a sua fotoluminescência e as propriedades fotocatalíticas [14-17]. Dentre os molibdatos, tem-se o molibdato de prata (Ag_2MoO_4), que pode ser encontrado em duas formas: alfa molibdato de prata ($\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$) que é uma estrutura tetragonal e beta molibdato de prata ($\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$), uma estrutura cúbica [5 - 7].

Na fase alfa do molibdato de prata, os átomos de molibdênio (Mo) são coordenados de forma central por seis átomos de oxigênio (O) levando a formação de clusters de tipo octaédrico [MoO_6], enquanto os átomos de prata (Ag) são coordenados por nove oxigênios originando clusters de [AgO_9]. A estrutura tetragonal, $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, foi observada em condições de altas pressões somente em 2012 e, pela primeira vez, em condições ambientes no ano de 2015 [8 - 11]. Diante disso neste trabalho será mostrada a influência fundamental que a proporção de polivinilpirrolidona (PVP) tem na formação da fase alfa do molibdato de prata, tendo em vista a mesma estar associada diretamente ao potencial fotocatalítico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais utilizados

Para a síntese do material foi utilizado um aparato composto de béquer, agitador magnético, sistema de filtração a vácuo e estufa.

Síntese do fotocatalisador

Foram realizados um total de três testes para verificar a formação da fase alfa, com a variação da proporção PVP adicionado a cada processo. A síntese do fotocatalisador foi realizada pelo método de precipitação simples. Onde inicialmente, foram pesados 1,756 g de acetato de prata (CH_3COOAg) e 30,2 g (PVP 1), 20,2 g (PVP 2) e 10,2 g (PVP 3), que foram dissolvidos em 500 mL de água deionizada, na primeira, segunda e terceira sínteses, respectivamente. Na

sequência foram adicionados 25 mL, gota a gota, da solução de molibdato de amônio tetra hidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 0,0285 molar formando uma suspensão branca que foi deixada em agitação por 3 h. Finalmente, após o tempo de agitação, o material foi filtrado a vácuo e seco em estufa a 60 °C por 12 h.

Caracterização do fotocatalisador

Para avaliar o sucesso da formação da fase alfa do fotocatalisador, foi realizada a caracterização do material por difração de raios X (DRX), que permite verificar a cristalinidade do mesmo. Para a análise foi utilizado o difratômetro Rigaku Miniflex II, com radiação $\text{CuK } \alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e com detector de iodato de sódio acoplado, operando com uma diferença de potencial de 30 kV, uma corrente elétrica de 15 mA, e faixa de varredura de 10° a 75°, percorrida com velocidade de 0,05°/s. Não foi necessária preparação das amostras antes da análise.

Com arquivos de difração de pó padrões do JCPDS (Joint Commitee Powder Diffraction Standard) foi possível identificar as fases cristalinas dos fotocatalisador sintetizado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cristalinidade é essencial para uma boa atividade fotocatalítica no semiconductor, pois quanto mais cristalino o material, menor a probabilidade de ocorrência de defeitos em sua superfície. Desta forma, a taxa de recombinação do par elétron-lacuna pode ser minimizada [19]. A estrutura cristalina foi avaliada através da difratometria de raios X onde é mostrado resultado da influência da proporção de PVP na síntese do material (Figura 1).

O difratograma do molibdato de prata (Figura 1) apresentou as duas principais fases cristalinas que fazem parte da sua composição: fase alfa (JCPDS 21-1340) e fase beta (JCPDS 08-0473). As propriedades da fase beta são relativamente bem conhecidas devido a facilidade de síntese da mesma, mas a obtenção da fase alfa é relatada na literatura como sendo mais difícil, pois frequentemente requer tratamento sob alta pressão [18]. Isso contribui para que a fase alfa tenha maior energia e, conseqüentemente, maior atividade fotocatalítica [9 - 13;].

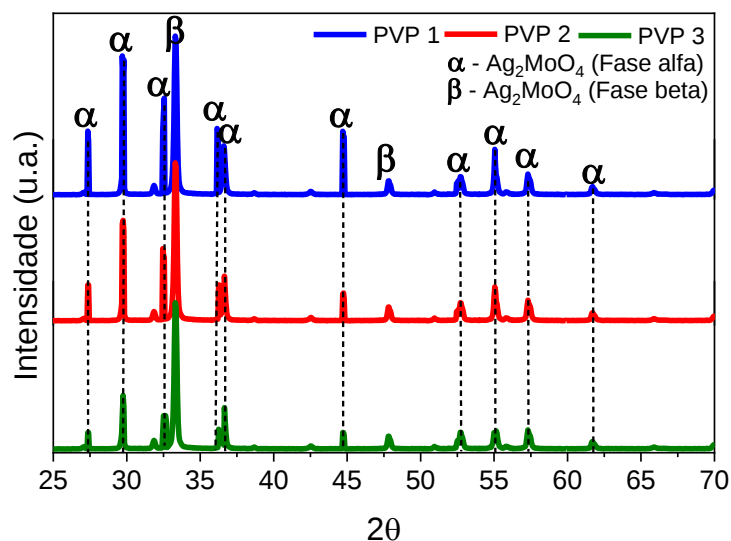


Fig. 1 - Difratograma de raios-X do fotocatalisador sintetizado.

Dessa forma com a representação da fase alfa nos difratogramas, é importante destacar que existe uma relação entre a formação desta com a presença de PVP em maior e menor proporção, tendo em vista a redução da intensidade mostrada na Figura 1, do difratograma PVP 1, PVP 2 ao PVP 3. É importante verificar que esta fase tem relação direta com o potencial fotocatalítico do semiconductor, assim, estudar sua formação com o objetivo de aumentar a cristalinidade, mantém o mesmo numa posição de candidato a semiconductor para degradação fotocatalítica, sabendo que a este é um fator importante em um material empregado nesse processo oxidativo avançado.

CONCLUSÕES

Portanto a obtenção e verificação da formação da fase alfa do molibdato de prata foi realizada com sucesso, tendo em vista a constatação de que a síntese deste material sofre influência direta, quanto a formação desta fase, devido as proporções de PVP durante o processo de formação para uma maior cristalinidade tendo em vista a maior quantidade de PVP e assim este estudo contribui diretamente para a compreensão quanto as possibilidades de melhora deste fotocatalisador, no que diz respeito às suas fases e como elas se arranjam quanto a cristalinidade.

REFERÊNCIAS

- [1] ABDUL-WAHID, I. K. et al. Enhanced synergistic photocatalytic degradation of oxytetracycline antibiotic using novel $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Co-zeolitic imidazolate framework (ZIF-67) Z-type heterojunction}$. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 156, p. 111277–111277, 1 out. 2023.
- [2] AFSHA ANJUM MOINUDDIN et al. Morphologically and hierarchically controlled $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ microspheres for photocatalytic hydrogen generation. **Applied Surface Science**, v. 597, p. 153554–153554, 1 set. 2022.
- [3] AMMAR, S. H. et al. Facile assembly of $\text{CoS}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ nanohybrids for visible light-promoted Z-type-induced synergistically improved photocatalytic degradation of antibiotics. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 444, p. 115000–115000, 1 out. 2023.
- [4] AMIRREZA SAFARTOOBI; MAZLOOM, J.; GHODSI, F. E. Silver/molybdenum metal-organic framework derived Ag_2MoO_4 nanoparticles as novel electrode for high-performance supercapacitor. **Journal of Energy Storage**, v. 68, p. 107818–107818, 1 set. 2023.
- [5] CHANG, F. et al. Jointly augmented photocatalytic NO removal by S-scheme $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ heterojunctions with surface oxygen vacancies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 649, p. 713–723, 1 nov. 2023.
- [6] CRISTINA, C. et al. Unveiling the role of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ microcrystals to the improvement of antibacterial activity. **Materials Science and Engineering: C**, v. 111, p. 110765–110765, 1 jun. 2020.
- [7] CUNHA, F. Síntese, caracterização e investigação da atividade sonocatalítica, fotocatalítica e sonofotocatalítica de micro- e nanocristais de $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. 2019, 61p Dissertação de mestrado—Universidade Estadual do Piauí, Teresina.
- [8] FAN, G. et al. Enhanced inactivation of *Microcystis aeruginosa* by heterogeneous interfacial $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{TACN}$ under visible light. **Journal of Water Process Engineering**, v. 56, p. 104333–104333, 1 dez. 2023.
- [9] NG, B.; WAI YIP FAN. Uncovering Metastable $\alpha\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ Phase Under Ambient Conditions. Overcoming High Pressures by 2,3-Bis(2-pyridyl)pyrazine Doping. **Crystal Growth & Design**, v. 15, n. 6, p. 3032–3037, 7 maio 2015.
- [10] LIAN, Y. et al. Visible light-driven photocatalytic and enzyme-like properties of novel $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ for degradation of pollutants and improved antibacterial application. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 639, p. 128348–128348, 1 abr. 2022.

- [11] RUDRA PRATAP SINGH et al. Zero-valent silver decorated Ag_2MoO_4 nanorods: An excellent visible light active photocatalyst for persulfate ion activation with intrinsic bactericidal activity. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 157, p. 111375–111375, 1 nov. 2023.
- [12] S. BALASURYA et al. CaMoO_4 modified nanorods-branched Ag_2MoO_4 a nano-diatomic heterojunction as efficient visible-light-driven photocatalysts for water remediation processes and antimicrobial applications. **Materials Today Communications**, v. 34, p. 104945–104945, 1 mar. 2023.
- [13] SYED, A.; ELGORBAN, A. M.; BAHKALI, A. H. Improved visible-light driven photocatalysis of a novel heterostructure by the decoration of CuS on Ag_2MoO_4 nanorod: Synthesis, characterization, elucidation of photocatalytic mechanism and anti-microbial application. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 629, p. 127371–127371, 1 nov. 2021.
- [14] S. KOKILAVANI et al. Facile synthesis of $\text{MgS}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ nanohybrid heterojunction: Outstanding visible light harvesting for boosted photocatalytic degradation of MB and its anti-microbial applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 627, p. 127097–127097, 1 out. 2021.
- [15] TANG, X. et al. P123-assisted hydrothermal synthesis of Ag_2MoO_4 with enhanced photocatalytic performance. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 141, p. 109613–109613, 1 jul. 2022.
- [16] TEODORO, V. et al. Connecting morphology and photoluminescence emissions in β - Ag_2MoO_4 microcrystals. **Ceramics International**, v. 48, n. 3, p. 3740–3750, 1 fev. 2022.
- [17] XU, Z.; ZHONG, J.; LI, M. Ionic liquid-assisted construction of Z-scheme $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ heterojunctions with enhanced photocatalytic performance. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 152, p. 110734–110734, 1 jun. 2023.
- [18] WANG, Z. et al. Facile synthesis of novel butterfly-like Ag_2MoO_4 nanosheets for visible-light driven photocatalysis. **Materials Letters**, v. 196, p. 373–376, jun. 2017.
- [19] WANG, B. et al. Green synthesis of TiO_2 nanocrystals with improved photocatalytic activity by ionic-liquid assisted hydrothermal method. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 24, p. 9891, 2013.